

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 8月29日

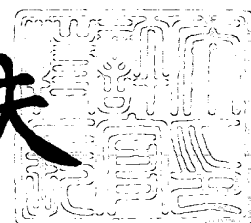
出願番号
Application Number: 特願2002-251435
[ST. 10/C]: [JP 2002-251435]

出願人
Applicant(s): 株式会社デンソー

2003年 7月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3060495

【書類名】 特許願

【整理番号】 N-79060

【提出日】 平成14年 8月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 27/419

【発明の名称】 ガスセンサ素子の製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 鈴木 一徳

【特許出願人】

 【識別番号】 000004260

 【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【代理人】

 【識別番号】 100079142

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高橋 祥泰

【選任した代理人】

 【識別番号】 100110700

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 岩倉 民芳

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 009276

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0105519

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスセンサ素子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導体層を設けた基板と、該基板に設けた導体層の表面に積層した積層シートとを有してなるガスセンサ素子を製造する方法において、

未焼成基板の表面に上記導体層を形成する際には、該導体層の表面に平坦部を形成すると共に、該平坦部は、その幅が当該導体層の幅に対して 3 % 以上の割合となるよう形成する導体層形成工程と、

上記未焼成基板上の上記導体層を形成した表面に、未焼成積層シートを積層して中間体を作製する積層工程と、

上記中間体を焼成する焼成工程とを行うことを特徴とするガスセンサ素子の製造方法。

【請求項 2】 導体層を設けた基板と、該基板に設けた導体層の表面に積層した積層シートとを有してなるガスセンサ素子を製造する方法において、

未焼成基板の表面に、上記導体層を形成するための金属ペーストを印刷すると共に、該金属ペーストとしては、20℃における粘度が 200 ± 50 [Pa・s] であるものを用いて印刷を行う印刷工程と、

上記金属ペーストにより形成した導体層の表面に平坦部を形成する平坦部形成工程と、

上記未焼成基板上の上記導体層を形成した表面に、未焼成積層シートを積層して中間体を作製する積層工程と、

上記中間体を焼成する焼成工程とを行うことを特徴とするガスセンサ素子の製造方法。

【請求項 3】 導体層を設けた基板と、該基板に設けた導体層の表面に積層した積層シートとを有してなるガスセンサ素子を製造する方法において、

未焼成基板の表面に、上記導体層を形成するための金属ペーストを印刷する印刷工程と、

上記金属ペーストを乾燥させて上記導体層を形成する乾燥工程と、

上記導体層を加圧して、該導体層の表面に平坦部を形成すると共に、該平坦部

は、その幅が当該導体層の幅に対して3%以上の割合となるよう形成する平坦部形成工程と、

上記未焼成基板上の上記導体層を形成した表面に未焼成積層シートを積層して中間体を作製する積層工程と、

上記中間体を焼成する焼成工程とを行うことを特徴とするガスセンサ素子の製造方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項において、上記導体層は、発熱部と、該発熱部を上記ガスセンサ素子の外部に接続するためのリード部とよりなり、

上記基板は、上記導体層を配設してなるヒータシートであることを特徴とするガスセンサ素子の製造方法。

【請求項5】 請求項1～3のいずれか一項において、上記導体層は、電極部と、該電極部を上記ガスセンサ素子の外部に接続するためのリード部とよりなり、

上記基板は、上記導体層を一对に配設して電気化学セルを構成する固体電解質シートであることを特徴とするガスセンサ素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】

本発明は、被測定ガス中に含まれる NO_x 等のガス濃度の検出を行うガスセンサ素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】

ガスセンサ素子は、固体電解質シートに一对の電極を設けて形成した複数の電気化学セルにより、排気ガス等の被測定ガス中に含まれる NO_x 等のガス濃度を検出するよう構成してある。すなわち、上記固体電解質シートとこれに対向する対向シートとの間には、スペーサを配設することにより上記被測定ガスを導入する被測定ガス室又は測定の基準とする大気を導入する基準ガス室を形成している。そして、被測定ガス室に導入した被測定ガスの酸素濃度を調整した後、これに

含まれるNO_x等のガス濃度を求める。

【0003】

【解決しようとする課題】

ところで、上記ガスセンサ素子としては、例えば、図16に示すごとく、多孔質シート931、遮蔽シート932、スペーサ933、モニタセル3及びセンサセル4を構成する固体電解質シート94、スペーサ95、ポンプセル2を構成する固体電解質シート96、スペーサ97、被覆ヒータシート996及びヒータシート995を積層して構成したガスセンサ素子9がある。

【0004】

そして、モニタセル3における電極31、32及びセンサセル4における電極41、42は、それぞれ固体電解質シート94の表面に、ポンプセル2における電極21、22は固体電解質シート96の表面に、金属ペーストをスクリーン印刷することにより形成している。また、ヒータ99における発熱体991も同様に、ヒータシート995の表面にスクリーン印刷を行うことにより形成している。

【0005】

しかしながら、図17、図18に示すごとく、上記ガスセンサ素子9において、上記スクリーン印刷を行ったヒータシート995における発熱体991の表面は円弧状に突出している。そのため、上記積層を行う際には、発熱体991における円弧状の突出先端部992が、ガスセンサ素子9の長手方向Lに向けて線状に被覆ヒータシート996に当接する。

そのため、上記積層を行う際に、上記各シート931、932、94、96、996、995及び各スペーサ933、95、97を重ねた状態で加圧したときには、ヒータシート995において、上記円弧状の突出先端部992の形成位置に亀裂901を生じることがある。

【0006】

また、この亀裂901の問題点は、上記電極31、32、41、42を形成した固体電解質シート94又は上記電極21、22を形成した固体電解質シート96においても、同様に発生するおそれがある。さらに、この亀裂901の問題点

は、例えば、特開平 9 - 1 1 3 4 8 4 号公報に示されたガスセンサ素子においても同様に発生するおそれがある。

【0 0 0 7】

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、ガスセンサ素子の製造時に、これを構成する各シートに亀裂が生じることを防止するガスセンサ素子を提供しようとするものである。

【0 0 0 8】

【課題の解決手段】

第 1 の発明は、導体層を設けた基板と、該基板に設けた導体層の表面に積層した積層シートとを有してなるガスセンサ素子を製造する方法において、

未焼成基板の表面に上記導体層を形成する際には、該導体層の表面に平坦部を形成すると共に、該平坦部は、その幅が当該導体層の幅に対して 3 % 以上の割合となるよう形成する導体層形成工程と、

上記未焼成基板上の上記導体層を形成した表面に、未焼成積層シートを積層して中間体を作製する積層工程と、

上記中間体を焼成する焼成工程とを行うことを特徴とするガスセンサ素子の製造方法にある（請求項 1）。

【0 0 0 9】

本発明のガスセンサ素子の製造方法においては、上記導体層形成工程として、未焼成基板の表面に導体層を形成する際に、上記平坦部を形成する。そして、上記積層工程において、未焼成基板上の導体層を形成した表面に未焼成積層シートを積層して中間体を作製する際には、未焼成積層シートは導体層の平坦部に当接することができる。そのため、この積層の際に、未焼成基板と未焼成積層シートとの間に過度の局所的な加重が加わることを防止することができる。それ故、未焼成基板又は未焼成積層シートに亀裂が発生することを防止することができる。

【0 0 1 0】

その後、上記焼成工程として、上記積層を行った中間体を焼成して、基板と積層シートとが積層されたガスセンサ素子が製造される。

なお、上記未焼成基板とは、焼成前の基板のことをいい、上記未焼成積層シー

トとは、焼成前の積層シートのことをいう（以下の第2、第3の発明においても同様）。また、上記導体層の幅とは、後述する図4に示すごとく、上記未焼成基板において導体層が延設された方向に直交する直交方向における導体層の幅Bをいい、上記平坦部の幅とは、この直交方向における平坦部の幅Aをいう（以下の第2、第3の発明においても同様）。

【0011】

また、上記平坦部の幅が上記導体層の幅に対して3%未満の割合である場合は、形成される平坦部の幅が小さ過ぎて、上記亀裂の発生を防止する効果があまり得られない。一方、上記導体層の幅に対する上記平坦部の幅の割合は大きければ大きいほどよいが、印刷により上記導体層を形成することを考慮すると、100%とすることは困難である。

【0012】

上記導体層とは、上記ガスセンサ素子において、通電可能な金属の層をいう。また、この導体層としては、例えば、後述する金属ペーストを印刷することにより形成することができる。

【0013】

第2の発明は、導体層を設けた基板と、該基板に設けた導体層の表面に積層した積層シートとを有してなるガスセンサ素子を製造する方法において、

未焼成基板の表面に、上記導体層を形成するための金属ペーストを印刷すると共に、該金属ペーストとしては、20℃における粘度が 200 ± 50 [Pa・s]であるものを用いて印刷を行う印刷工程と、

上記金属ペーストにより形成した導体層の表面に平坦部を形成する平坦部形成工程と、

上記未焼成基板上の上記導体層を形成した表面に、未焼成積層シートを積層して中間体を作製する積層工程と、

上記中間体を焼成する焼成工程とを行うことを特徴とするガスセンサ素子の製造方法にある（請求項2）。

【0014】

本発明のガスセンサ素子の製造方法においては、上記印刷工程として、未焼成

基板の表面に上記金属ペーストを印刷する際に、 20°C における粘度が $200 \pm 50 [\text{Pa} \cdot \text{s}]$ である金属ペーストを用いる。そして、この金属ペーストの印刷を行った後には、上記平坦部形成工程において、上記金属ペーストにより形成した導体層の表面に上記平坦部を形成する。

【0015】

そして、上記積層工程において、未焼成基板上の導体層を形成した表面に未焼成積層シートを積層して中間体を作製する際には、未焼成積層シートは導体層の平坦部に当接することができる。そのため、この積層の際に、未焼成基板と未焼成積層シートとの間に過度の局所的な加重が加わることを防止することができる。それ故、未焼成基板又は未焼成積層シートに亀裂が発生することを防止することができる。

その後、上記焼成工程として、上記積層を行った中間体を焼成して、基板と積層シートとが積層されたガスセンサ素子が製造される。

【0016】

また、上記金属ペーストの 20°C における粘度が $200 \pm 50 [\text{Pa} \cdot \text{s}]$ 未満である場合には、粘度が低すぎて狙いとする導体層の形状を形成できないおそれがある。一方、上記金属ペーストの 20°C における粘度が $200 \pm 50 [\text{Pa} \cdot \text{s}]$ を超える場合には、形成される平坦部の幅が小さ過ぎて、上記亀裂の発生を防止する効果があまり得られない。

【0017】

上記金属ペーストとしては、Au, Pt, Pd, Rh等の一種以上の貴金属と樹脂と溶剤とを混合したものがある。

また、上記導体層は、上記金属ペーストを乾燥させて溶剤を蒸発させることにより形成することができる。

【0018】

第3の発明は、導体層を設けた基板と、該基板に設けた導体層の表面に積層した積層シートとを有してなるガスセンサ素子を製造する方法において、

未焼成基板の表面に、上記導体層を形成するための金属ペーストを印刷する印刷工程と、

上記金属ペーストを乾燥させて上記導体層を形成する乾燥工程と、

上記導体層を加圧して、該導体層の表面に平坦部を形成すると共に、該平坦部は、その幅が当該導体層の幅に対して3%以上の割合となるよう形成する平坦部形成工程と、

上記未焼成基板上の上記導体層を形成した表面に未焼成積層シートを積層して中間体を作製する積層工程と、

上記中間体を焼成する焼成工程とを行うことを特徴とするガスセンサ素子の製造方法にある（請求項3）。

【0019】

本発明のガスセンサ素子の製造方法においては、上記印刷工程及び乾燥工程の後、上記平坦部形成工程として、上記形成を行った後の導体層を加圧して、その表面に上記平坦部を形成する。

そして、上記積層工程において、未焼成基板上の導体層を形成した表面に未焼成積層シートを積層して中間体を作製する際には、未焼成積層シートは導体層の平坦部に当接することができる。

【0020】

そのため、この積層の際に、未焼成基板と未焼成積層シートとの間に過度の局所的な加重が加わることを防止することができる。それ故、未焼成基板又は未焼成積層シートに亀裂が発生することを防止することができる。

その後、上記焼成工程として、上記積層を行った中間体を焼成して、基板と積層シートとが積層されたガスセンサ素子が製造される。

また、上記導体層の幅に対する上記平坦部の幅の割合についての臨界意義は、上記第1の発明と同様である。

【0021】

【発明の実施の形態】

上述した本発明のガスセンサ素子の製造方法における好ましい実施の形態につき説明する。

上記第1～第3の発明において、上記ガスセンサ素子は、自動車のエンジンからの排気ガスを被測定ガスとし、この被測定ガス中におけるNO_x又は炭化水素

の濃度を検出するものとすることができる。また、上記ガスセンサ素子は、エンジンの空燃比制御、触媒制御又は劣化検知等を行うために使用することができる。

【0022】

また、上記導体層は、発熱部と、該発熱部を上記ガスセンサ素子の外部に接続するためのリード部とよりなり、上記基板は、上記導体層を配設してなるヒータシートであることが好ましい（請求項4）。

この場合には、焼成前の上記ヒータシートである未焼成ヒータシートに上記発熱部及びリード部を形成し、かつこれらの表面に上記平坦部を形成する。そして、未焼成ヒータシートの発熱部及びリード部を形成した表面に上記未焼成積層シートを積層した際には、この未焼成積層シートは、発熱部及びリード部における平坦部に当接することができる。それ故、未焼成ヒータシート又は未焼成積層シートに亀裂が発生することを防止することができる。

【0023】

上記導体層は、電極部と、該電極部を上記ガスセンサ素子の外部に接続するためのリード部とよりなり、上記基板は、上記導体層を一对に配設して電気化学セルを構成する固体電解質シートであることもできる（請求項5）。

【0024】

この場合には、焼成前の上記固体電解質シートである未焼成固体電解質シートに上記電極部及びリード部を形成し、かつリード部の表面には上記平坦部を形成する。そして、未焼成固体電解質シートの電極部及びリード部を形成した表面に上記未焼成積層シートを積層した際には、この未焼成積層シートは、リード部における平坦部に当接することができる。それ故、未焼成固体電解質シート又は未焼成積層シートに亀裂が発生することを防止することができる。

なお、この場合、未焼成積層シートにおいて上記電極部と対向する位置には、ガスセンサ素子におけるガス室を形成するための切欠き部又は穴部が形成してある。

【0025】

また、上記固体電解質シートに形成する電気化学セルとしては、一对の電極の

間に電圧を印加することにより、上記被測定ガス室における酸素濃度を調整するポンプセル、あるいは一對の電極の間に流れる酸素イオン電流を測定することにより上記被測定ガス室における酸素濃度を検出するモニタセルがある。また、上記電気化学セルとしては、一方の電極において被測定ガスを分解させ、この分解量に応じて発生する酸素濃度の変化を、一對の電極の間に流れる酸素イオン電流として測定して、被測定ガスの濃度を求めるセンサセルもある。また、上記ガスセンサ素子を自動車のエンジンの排気系に設置して用いる場合には、上記電気化学セルとしては、排気ガス中における酸素濃度よりエンジンにおける空燃比を検出する空燃比セルもある。

【0026】

【実施例】

以下に、図面を用いて本発明のガスセンサ素子の製造方法にかかる実施例につき説明する。

（実施例1）

本例のガスセンサ素子1は、自動車のエンジンからの排気ガスを被測定ガスとし、この被測定ガス中における NO_x の濃度を検出するものである。ガスセンサ素子1は、図1、図2に示すごとく、被測定ガス室11、12、ポンプセル2、モニタセル3、センサセル4及びヒータ19を備えている。また、被測定ガス室11、12は所定の拡散抵抗の下に被測定ガスが導入されるよう構成されている。

【0027】

上記ポンプセル2は、酸素イオン導電性の固体電解質シート16とその表面に設けた一對の電極21、22とにより構成されている。一方の電極21は上記被測定ガス室11内に配設されており、他方の電極22は大気を導入する基準ガス室121内に配設されている。

上記被測定ガス室11には、多孔質シート131及びガス導入穴101を介して上記排気ガスが導入される。そして、ポンプセル2は、一對の電極21、22に電圧を印加することにより、被測定ガス室11に導入した排気ガス中の酸素濃度を調整する。その後、この酸素濃度の調整を行った排気ガスは、被測定ガス室

11より拡散抵抗通路102を介して被測定ガス室12に導入される。

【0028】

上記モニタセル3は、酸素イオン導電性の固体電解質シート14とその表面に設けた一对の電極31、32とにより構成されている。一方の電極31は、大気を導入する基準ガス室122内に配設されており、他方の電極32は上記被測定ガス室12内に配設されている。

モニタセル3は、被測定ガス室12における酸素濃度と基準ガス室122における酸素濃度との差により、一对の電極31、32の間に流れる酸素イオン電流を測定して、被測定ガス室12内の酸素濃度を検出する。そして、この検出を行った酸素イオン電流の値に応じて、上記ポンプセル2に印加する電圧を制御する。

【0029】

上記センサセル4は、酸素イオン導電性の固体電解質シート14とその表面に設けた一对の電極41、42とにより構成されている。一方の電極41は、大気を導入する基準ガス室122内に配設されており、他方の電極42は上記被測定ガス室12内に配設されている。

そして、センサセル4は、電極42において排気ガス中の NO_x を分解させ、この分解量に応じて発生する酸素濃度の変化を一对の電極41、42の間に流れる酸素イオン電流として測定し、 NO_x の濃度を求める。

【0030】

上記ヒータ19は、上記ポンプセル2、モニタセル3及びセンサセル4を所定の活性温度に至るまで加熱するものである。このヒータ19は、絶縁性のヒータシート195と絶縁性の被覆ヒータシート196との間に、通電により発熱する発熱体191を備えている。

【0031】

そして、本例のガスセンサ素子1は、多孔質シート131、遮蔽シート132、基準ガス室122を形成するスペーサ133、モニタセル3及びセンサセル4を構成する固体電解質シート14、被測定ガス室11、12を形成するスペーサ15、ポンプセル2を構成する固体電解質シート16、基準ガス室121を形成

するスペーサ 17, 被覆ヒータシート 196, 発熱体 191 を配設したヒータシート 195 を積層して構成したものである。

【0032】

上記ポンプセル 2 における一对の電極 21, 22, 上記モニタセル 3 における一对の電極 31, 32 及び上記センサセル 4 における電極 41 は, いずれも NO_x に対する分解活性をほとんど有しないものである。具体的には, これらの電極 21, 22, 31, 32, 41 は, 主成分として Pt と Au を含有する多孔質サーメット電極により構成してある。

また, センサセル 4 における電極 42 は, NO_x に対する分解活性を有するものである。具体的には, 電極 42 は, 主成分として Pt と Rh を含有する多孔質サーメット電極により構成してある。

【0033】

上記各固体電解質シート 14, 16 は, ジルコニアやセリア等の酸素イオン導電性を有する固体電解質体よりなる。また, 上記遮蔽シート 132, 上記各スペーサ 133, 15, 17, ヒータシート 195 及び被覆ヒータシート 196 は, アルミナ等の絶縁材料よりなる。

【0034】

図 1, 図 2 に示すごとく, 上記ポンプセル 2 は, 固体電解質シート 16 の両側の表面に導体層 20 を印刷することにより形成されている。この導体層 20 は, 電極部としての一对の電極 21, 22 と, 電極部を上記ガスセンサ素子 1 の外部にそれぞれ接続するための端子部としての一对の端子 212, 222 と, 端子部と電極部とをそれぞれ接続するリード部としての一对のリード 211, 221 とよりなる。

【0035】

上記モニタセル 3 は, 固体電解質シート 14 の両側の表面に導体層 30 を印刷することにより形成されている。この導体層 30 は, 電極部としての一对の電極 31, 32 と, 電極部を上記ガスセンサ素子 1 の外部にそれぞれ接続するためのリード部としての一对のリード 311, 321 とよりなる。

【0036】

また、上記センサセル4は、固体電解質シート14の両側の表面に導体層40を印刷することにより形成されている。この導体層40は、電極部としての一对の電極41、42と、電極部を上記ガスセンサ素子1の外部にそれぞれ接続するためのリード部としての一对のリード411、421とよりなる。

【0037】

また、上記ヒータシート195における発熱体191は、ヒータシート195の表面に導体層190を印刷することにより形成されている。この導体層190は、発熱部192と、この発熱部192を上記ガスセンサ素子1の外部に接続するためのリード部193とよりなる。なお、発熱部192は、その断面積がリード部193の断面積に比べて小さいことにより、発熱を行うものである。

【0038】

なお、導体層としては、リード部をガスセンサ素子1の外部に接続する際の中継点となる端子部もある。具体的には、図2における未焼成固体電解質シート140において、導体層30、40には、リード321、421をガスセンサ素子1の外部に接続するための端子310、410が含まれる。

【0039】

以下に、上記ガスセンサ素子1を製造する方法につき説明する。

本例では、導体層形成工程として、以下の印刷工程及び平坦部形成工程を行う。すなわち、まず、図3に示すごとく、印刷工程及び平坦部形成工程においては、焼成を行う前のヒータシート195である未焼成ヒータシート1950の表面に、上記導体層190をスクリーン印刷により形成する。そして、このスクリーン印刷には、導体層190を形成するための金属ペーストを用い、かつこの金属ペーストは、20℃における粘度が 200 ± 50 [Pa・s]であるものとする。

【0040】

この金属ペーストとしては、Pt、有機系バインダ、アルミナ粉末及び溶剤としてのテルピネオールを混練したものがある。また、アルミナ粉末の代わりにジルコニア粉末を含有するものもある。また、Ptの代わりに、Pt及びRhを含有するもの、あるいはPt及びAuを含有するものもある。

【0041】

そして、上記金属ペーストを用いてスクリーン印刷を行ったときには、上記金属ペーストの低い粘度により、上記未焼成ヒータシート1950の表面に上記金属ペーストが平面的に広がる。そして、金属ペーストを乾燥させて、導体層190を形成する。このとき、この導体層190の表面には、平坦部199が形成されている。

【0042】

図4は、未焼成ヒータシート1950の長手方向L（図3参照）に直交する方向（幅方向）における導体層190の形成部分の拡大断面を示す。本例では、金属ペーストの20℃における粘度を約190 [Pa・s] としたため、平坦部199の幅Aは、導体層190の幅Bに対して約65%の割合（ $A/B \times 100 = 65\%$ ）となった。

【0043】

なお、導体層190の幅Bとは、未焼成ヒータシート1950において導体層190が延設された方向に直交する直交方向における導体層190の幅Bをいい、本例では、導体層190が未焼成ヒータシート1950の長手方向Lに向けて延設されているため、この長手方向Lに直交する方向を幅方向とした。また、平坦部199の幅Aについても同様である。

【0044】

また、図2に示すごとく、上記印刷工程及び平坦部形成工程においては、上記金属ペーストを用いたスクリーン印刷により、焼成を行う前の固体電解質シート14である未焼成固体電解質シート140の両側の表面に、導体層30、40を形成すると共に、この導体層30、40に平坦部301、401を形成した。また、上記金属ペーストを用いたスクリーン印刷により、焼成を行う前の固体電解質シート16である未焼成固体電解質シート160の両側の表面に、導体層20を形成すると共に、この導体層20に平坦部201を形成した。

【0045】

図5は、未焼成固体電解質シート140、160の長手方向L（図2参照）に直交する方向における導体層30、40、20の形成部分の拡大断面を示す。そ

して、各平坦部 201, 301, 401 の幅 A も上記平坦部 199 と同様に、それぞれ導体層 20, 30, 40 の幅 B に対して、 $A/B \times 100 = \text{約 } 50\%$ の割合となった。

【0046】

そして、上記のように未焼成ヒータシート 1950 に導体層 190 を、未焼成固体電解質シート 140, 160 にそれぞれ導体層 30, 40, 20 を形成した後は、積層工程として、図 2 に示すごとく、未焼成ヒータシート 1950 の導体層 190 の表面に未焼成被覆ヒータシート 1960 を重ね合わせる。また、未焼成被覆ヒータシート 1960 の表面に未焼成積層シートとしての未焼成スペーサ 170 を、この未焼成スペーサ 170 の表面に未焼成基板としての未焼成固体電解質シート 160 を重ね合わせる。

【0047】

また、図 2 に示すごとく、未焼成固体電解質シート 160 の表面に未焼成積層シートとしての未焼成スペーサ 150 を積層し、この未焼成スペーサ 150 の表面に未焼成基板としての未焼成固体電解質シート 140 を重ね合わせる。さらに、未焼成固体電解質シート 140 の表面に、未焼成多孔質シート 1310 及び未焼成積層シートとしての未焼成スペーサ 1330 を積層し、未焼成スペーサ 1330 の表面に未焼成遮蔽シート 1320 を重ね合わせる。

なお、上記各未焼成スペーサ 1310, 150, 170 はいずれも焼成前のスペーサ 131, 15, 17 のことをいい、未焼成多孔質シート 1310 及び未焼成遮蔽シート 1320 についても、それぞれ焼成前の多孔質シート 131 及び遮蔽シート 132 のことをいう。

【0048】

また、図 6, 図 7 に示すごとく、上記重ね合わせの際には、各未焼成シート 1310, 1320, 140, 160, 1950, 1960 及び各未焼成スペーサ 1330, 150, 170 の間には、接着剤 5 を塗布した。この接着剤 5 としては、アルミナ、有機系バインダ及び溶剤を混練したものがある。アルミナとしては、微細な粒子径を有するものが好ましい。また、接着剤 5 としては、ジルコニア、有機系バインダ及び溶剤を混練したものもある。いずれにおいても、溶剤と

しては、例えば、テルピネオールがある。

【0049】

本例では、図6に示すごとく、未焼成ヒータシート1950の上記導体層190を形成した側の表面には、上記接着剤5を、導体層190における平坦部199と略面一になるよう塗布した。また、図7に示すごとく、各未焼成固体電解質シート140、160の上記導体層30、40、20を形成した両側の表面にも、上記接着剤5を、導体層30、40、20における平坦部301、401、201と略面一になるよう塗布した。

【0050】

その後、図8、図9に示すごとく、各未焼成シート1310、1320、140、160、1950、1960及び各未焼成スペーサ1330、150、170を重ね合わせた状態で加圧してこれらを積層し、ガスセンサ素子1の中間体を作製した。このとき、図8に示すごとく、未焼成被覆ヒータシート1960は、未焼成ヒータシート1950において上記略面一の状態を形成した導体層20の平坦部199と接着剤5とに対して当接することができる。

【0051】

また、図9に示すごとく、未焼成スペーサ1330、150は、未焼成固体電解質シート140の両側の表面において上記略面一の状態を形成したリード部311、321、411、421の平坦部301、401と接着剤5とに対して当接することができる。なお、未焼成固体電解質シート140における電極31、32、41、42は、未焼成スペーサ1330の被測定ガス室11、12内に配設されるため、未焼成スペーサ1330と当接しない。

【0052】

また、未焼成スペーサ150、170は、未焼成固体電解質シート160の両側の表面において上記略面一の状態を形成したリード部211、221の平坦部201と接着剤5とに対して当接することができる。なお、未焼成固体電解質シート160における電極21、22は、未焼成スペーサ150、170の基準ガス室121内に配設されるため、未焼成スペーサ150、170と当接しない。

【0053】

そのため、上記加圧の際に、各未焼成シート140、160、1950、1960と各未焼成スペーサ1330、150、170との間に、局所的な加重が加わることを防止することができる。

それ故、各未焼成シート140、160、1950、1960又は各未焼成スペーサ1330、150、170に亀裂が発生することを防止することができる。

【0054】

その後、焼成工程として、上記積層を行った中間体を焼成して、各シート131、132、14、16、195、196と各スペーサ133、15、17とが積層されたガスセンサ素子1が製造される。

【0055】

なお、上記未焼成スペーサ1330は、未焼成遮蔽シート1320又は未焼成固体電解質シート140の表面にスペーサ形成用の接着剤を塗布することにより形成することもできる。また、上記未焼成スペーサ150は、未焼成固体電解質シート140又は未焼成固体電解質シート160の表面にスペーサ形成用の接着剤を塗布することにより形成することもできる。また、上記未焼成スペーサ170は、未焼成固体電解質シート160又は未焼成被覆ヒータシート1960の表面にスペーサ形成用の接着剤を塗布することにより形成することもできる。

そして、この場合のスペーサ形成用又は支持体形成用の接着剤には、上記接着剤5と同様な組成により構成されたものがある。

【0056】

(実施例2)

本例においては、上記実施例1に示した金属ペーストの20℃における粘度[Pa・s]と、 $A/B \times 100$ [%] (導体層190、20、30、40の幅Bに対して平坦部199、201、301、401の幅Aが占める割合)との関係について測定を行った。

すなわち、金属ペーストの20℃における粘度を120～280 [Pa・s]まで変化させて、上記未焼成ヒータシート1950又は未焼成固体電解質シート140、160の表面にスクリーン印刷を行い、 $A/B \times 100$ [%]を測定し

た。

【0057】

この結果、金属ペーストの20℃における粘度が150～250 [Pa・s]であるときには、 $A/B \times 100$ が3 [%]以上となり、上記亀裂の発生を防止する効果があることがわかった。一方、金属ペーストの20℃における粘度が150 [Pa・s]未満であるときには、粘度が低すぎて狙いとする導体層190, 20, 30, 40の形状を形成することが困難であった。また、金属ペーストの20℃における粘度が250 [Pa・s]を超えているときには、形成される平坦部199, 201, 301, 401の幅が小さ過ぎて、上記亀裂の発生を防止する効果があまり得られないことがわかった。

【0058】

(実施例3)

本例は、上記金属ペーストの低い粘度により上記平坦部199, 201, 301, 401を形成するのではなく、金属ペーストの印刷を行った後、これにより形成された導体層190, 20, 30, 40を加圧することにより平坦部199, 201, 301, 401を形成する例である。

すなわち、本例においては、上記導体層形成工程として、以下の印刷工程、乾燥工程及び平坦部形成工程を行う。まず、印刷工程として、未焼成ヒータシート1950の表面に、上記導体層190を形成するための金属ペーストを印刷する。また、未焼成固体電解質シート140, 160の表面にも、それぞれ上記導体層30, 40, 20を形成するための金属ペーストを印刷する。

【0059】

そして、乾燥工程として、上記各金属ペーストを乾燥させて、導体層190及び導体層20, 30, 40を形成する。このとき、図10, 図11に示すごとく、導体層190及び導体層20, 30, 40は、幅方向における断面が円弧状断面に形成される。

【0060】

次いで、図12に示すごとく、平坦部形成工程として、一対の加圧部61, 62を有するプレスにより未焼成ヒータシート1950を挟み込むようにして、上

記導体層 190 を加圧する。このとき、導体層 190 における円弧状の突出先端部 198 が加圧されると共にこれが潰される。そして、導体層 190 の表面に平坦部 199 を形成する。この平坦部 199 は、その幅 A が導体層の幅 B に対して 3 % 以上の割合となるよう形成する。本例では、この平坦部 199 の幅 A が、導体層 190 の幅 B に対して約 70 % の割合となるまで加圧した。

【0061】

また、図 13 に示すごとく、平坦部形成工程においては、一對の加圧部 61, 62 を有するプレスにより未焼成固体電解質シート 140, 160 を挟み込むようにして、上記導体層 30, 40, 20 についても加圧する。このとき、導体層 20, 30, 40 における円弧状の突出先端部 202, 302, 402 が加圧されると共にこれが潰されて、導体層 20, 30, 40 の表面に平坦部 201, 301, 401 が形成される。そして、この平坦部 201, 301, 401 は、その幅 A が導体層の幅 B に対して約 80 % の割合となるまで加圧した。

【0062】

その後、上記実施例 1 と同様に、上記積層工程及び焼成工程を行い、各シート 131, 132, 14, 16, 195, 196 と各スペーサ 133, 15, 17 とが積層されたガスセンサ素子 1 を製造した。

本例においても、その他は上記実施例 1 と同様であり、上記実施例 1 と同様の作用効果を得ることができる。

【0063】

なお、上記実施例 1 ～ 3 に示したガスセンサ素子 1 としては、上記ガスセンサ素子 1 に限られるものではなく、例えば、図 14 に示すごとく、固体電解質シート 14 にポンプセル 2 を形成し、固体電解質シート 16 にモニタセル 3, センサセル 4 及び酸素濃度の調整をさらに行う 2 次ポンプセル 7 (一對の電極 71, 72 を有する。) を形成したガスセンサ素子 1 であっても勿論よい。

また、上記実施例 1 ～ 3 に示したガスセンサ素子 1 としては、例えば、図 15 に示すごとく、固体電解質シート 14 にポンプセル 2 を形成し、固体電解質シート 16 にモニタセル 3, センサセル 4 を形成し、固体電解質シート 14, 16 に酸素濃度の調整をさらに行う 2 次ポンプセル 7 (電極 71 ～ 73 を有する。) を

形成したガスセンサ素子 1 であっても勿論よい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 における、ガスセンサ素子の断面説明図。

【図 2】

実施例 1 における、焼成前のガスセンサ素子の斜視展開図。

【図 3】

実施例 1 における、未焼成ヒータシートの表面に導体層を形成した状態を示す平面説明図。

【図 4】

実施例 1 における、発熱体である導体層の拡大断面を示す図で、図 3 における A-A 矢視線の部分拡大断面説明図。

【図 5】

実施例 1 における、リード部である導体層の拡大断面を示す部分拡大断面説明図。

【図 6】

実施例 1 における、未焼成ヒータシートの導体層を形成した側の表面に接着剤を塗布した状態を示す部分拡大断面説明図。

【図 7】

実施例 1 における、未焼成固体電解質シートの導体層を形成した側の表面に接着剤を塗布した状態を示す部分拡大断面説明図。

【図 8】

実施例 1 における、未焼成ヒータシートの導体層を形成した側の表面に未焼成被覆ヒータシートを積層した状態を示す部分拡大断面説明図。

【図 9】

実施例 1 における、未焼成固体電解質シートの導体層を形成した両側の表面にそれぞれ未焼成スペーサを積層した状態を示す部分拡大断面説明図。

【図 10】

実施例 2 における、未焼成ヒータシートの表面に金属ペーストを印刷し乾燥さ

せて、断面円弧状の導体層を形成した状態を示す部分拡大断面説明図。

【図 1 1】

実施例 2 における、未焼成固体電解質シートの表面に金属ペーストを印刷し乾燥させて、断面円弧状の導体層を形成した状態を示す部分拡大断面説明図。

【図 1 2】

実施例 2 における、プレスにより未焼成ヒータシートにおける導体層を加圧した状態を示す部分拡大断面説明図。

【図 1 3】

実施例 2 における、プレスにより未焼成固体電解質シートにおける導体層を加圧した状態を示す部分拡大断面説明図。

【図 1 4】

実施例 1 ～ 3 における、他のガスセンサ素子の断面説明図。

【図 1 5】

実施例 1 ～ 3 における、他のガスセンサ素子の断面説明図。

【図 1 6】

従来例における、ガスセンサ素子の断面説明図。

【図 1 7】

従来例における、ヒータを示す図で、ヒータシートに亀裂を生じた状態を示す平面説明図。

【図 1 8】

従来例における、ヒータを示す図で、ヒータシートに亀裂を生じた状態を示す図 1 7 における A-A 矢視線の部分拡大断面説明図。

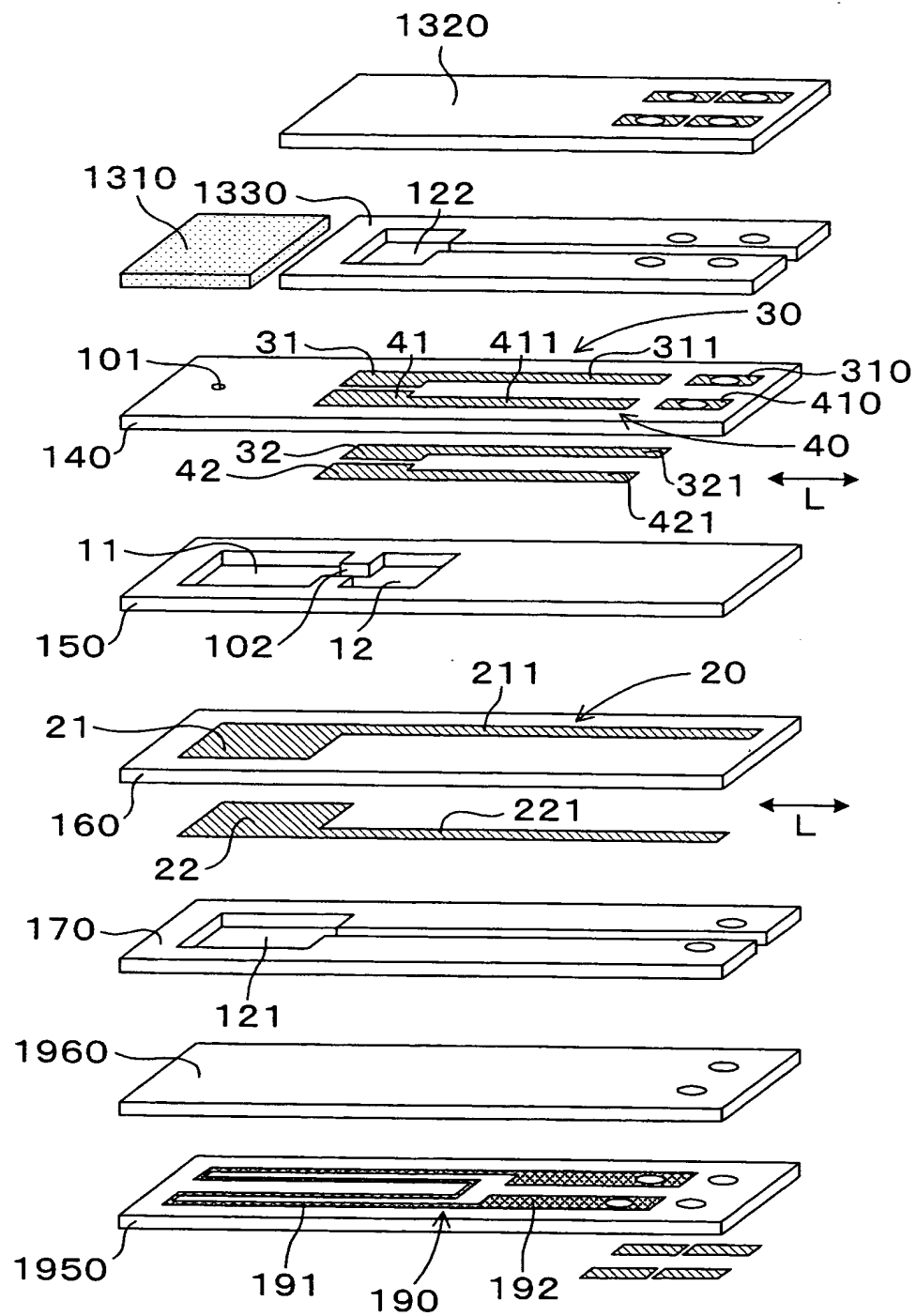
【符号の説明】

- 1 . . . ガスセンサ素子,
- 1 4, 1 6 . . . 固体電解質シート,
- 1 3 3, 1 5, 1 7 . . . スペーサ,
- 1 9 . . . ヒータ,
- 1 9 0 . . . 導体層,
- 1 9 9 . . . 平坦部,

- 1 9 5 . . . ヒータシート,
1 9 6 . . . 被覆ヒータシート,
2 . . . ポンプセル,
2 0 . . . 導体層,
2 0 1 . . . 平坦部,
3 . . . モニタセル,
3 0 . . . 導体層,
3 0 1 . . . 平坦部,
4 . . . センサセル,
4 0 . . . 導体層,
4 0 1 . . . 平坦部,
5 . . . 接着剤,

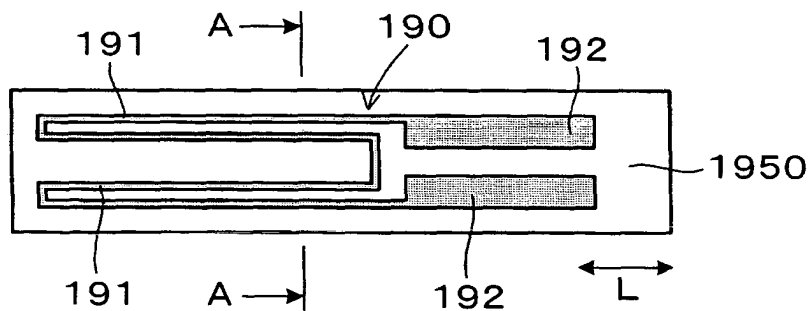
【図 2】

(図 2)



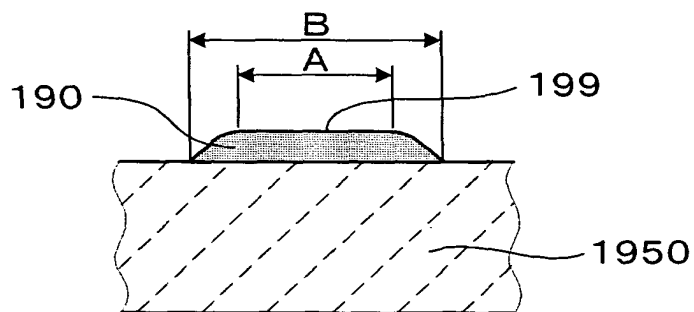
【図 3】

(図 3)



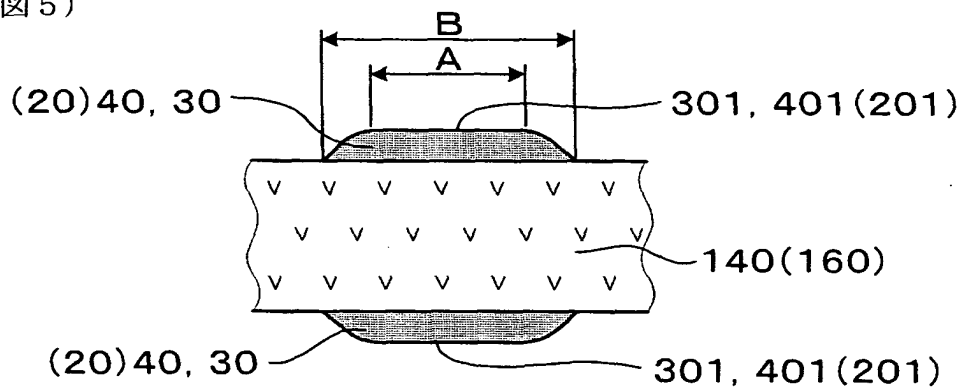
【図 4】

(図 4)



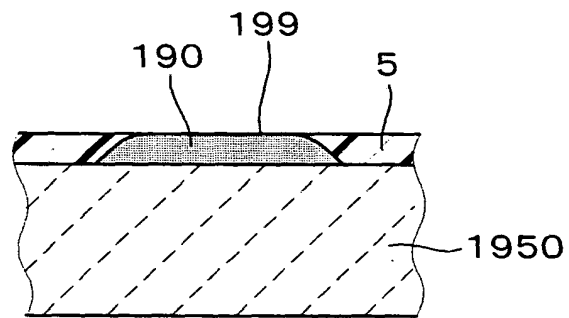
【図 5】

(図 5)



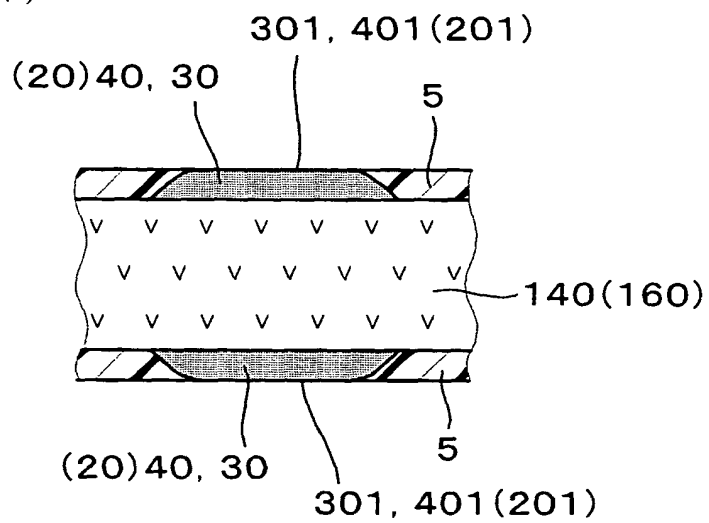
【図 6】

(図 6)



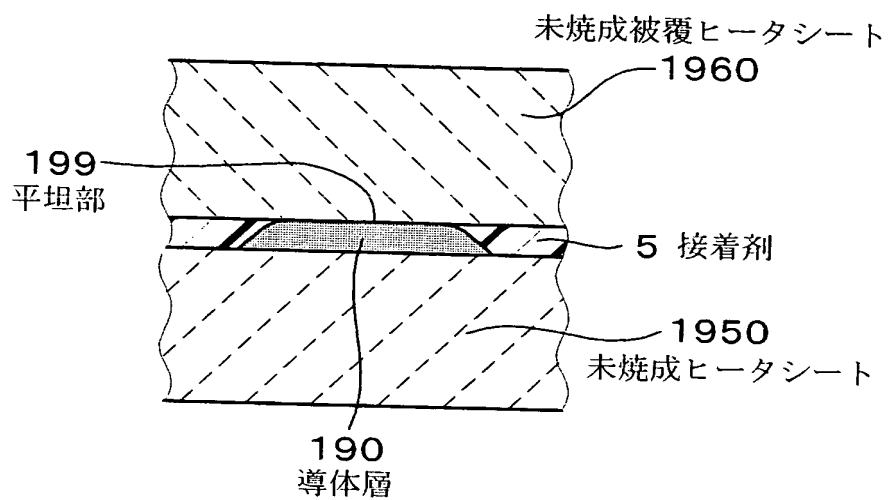
【図 7】

(図 7)



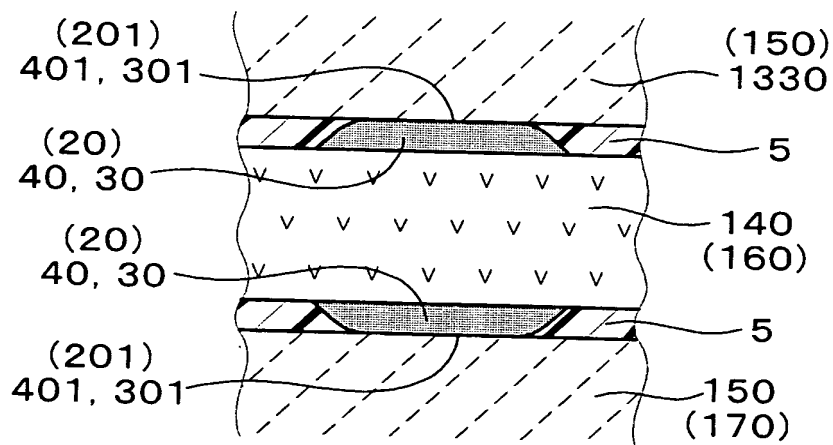
【図 8】

(図 8)



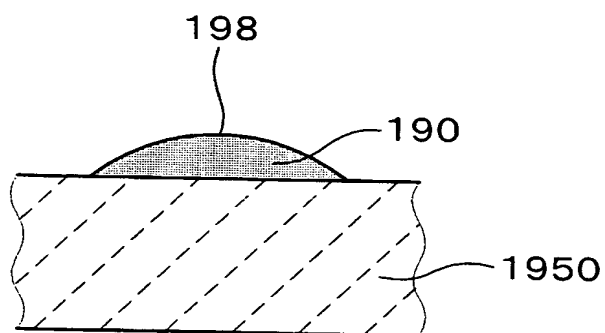
【図 9】

(図 9)



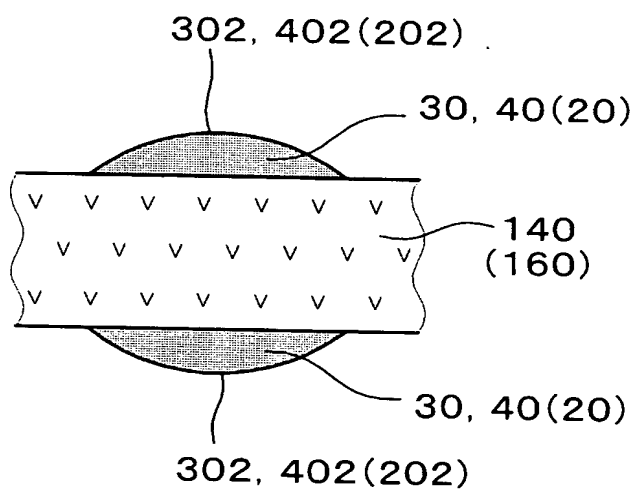
【図 10】

(図 10)



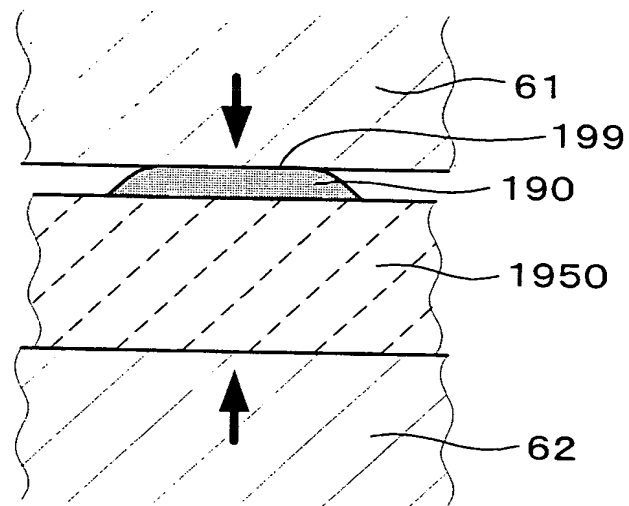
【図 11】

(図 11)



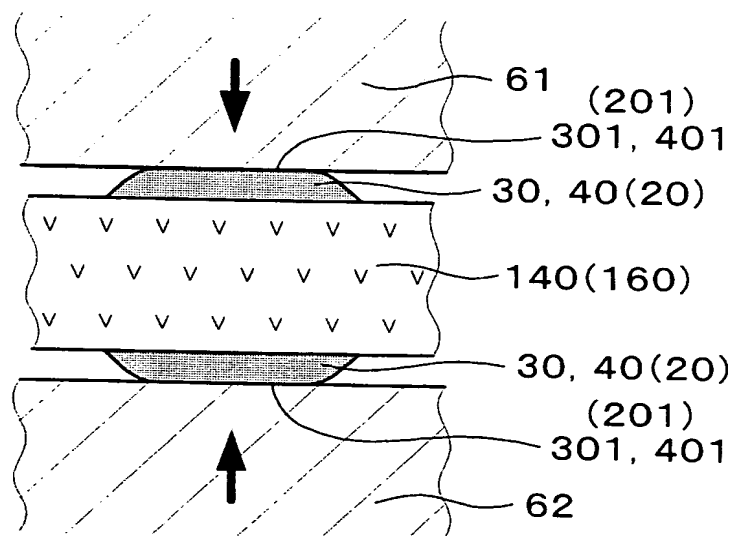
【図 12】

(図 12)



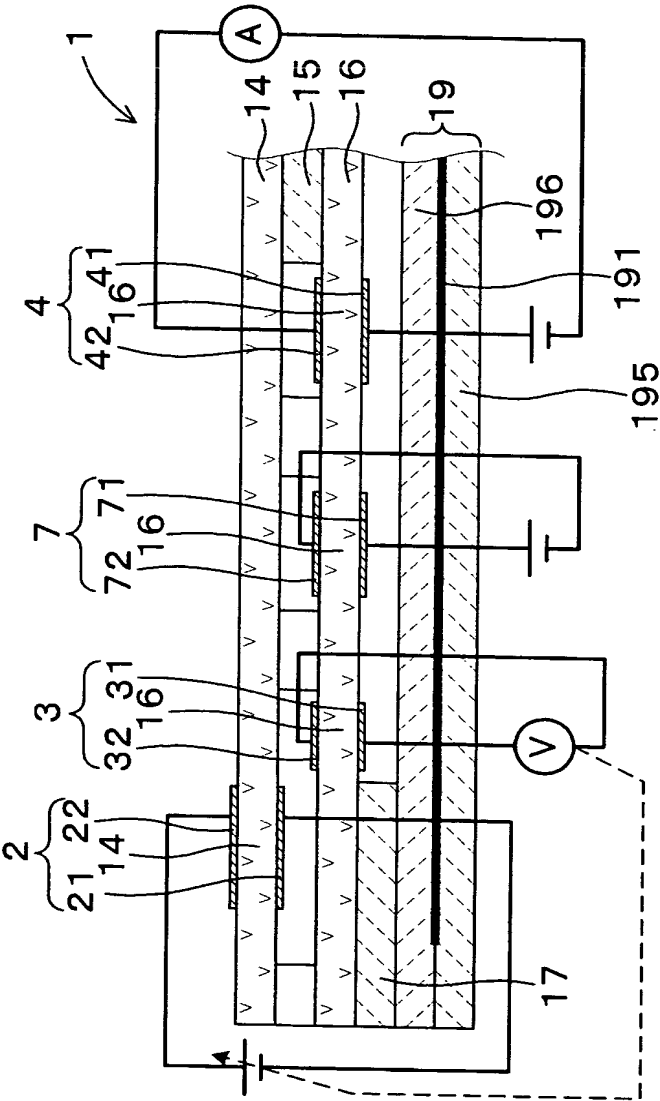
【図 13】

(図 13)



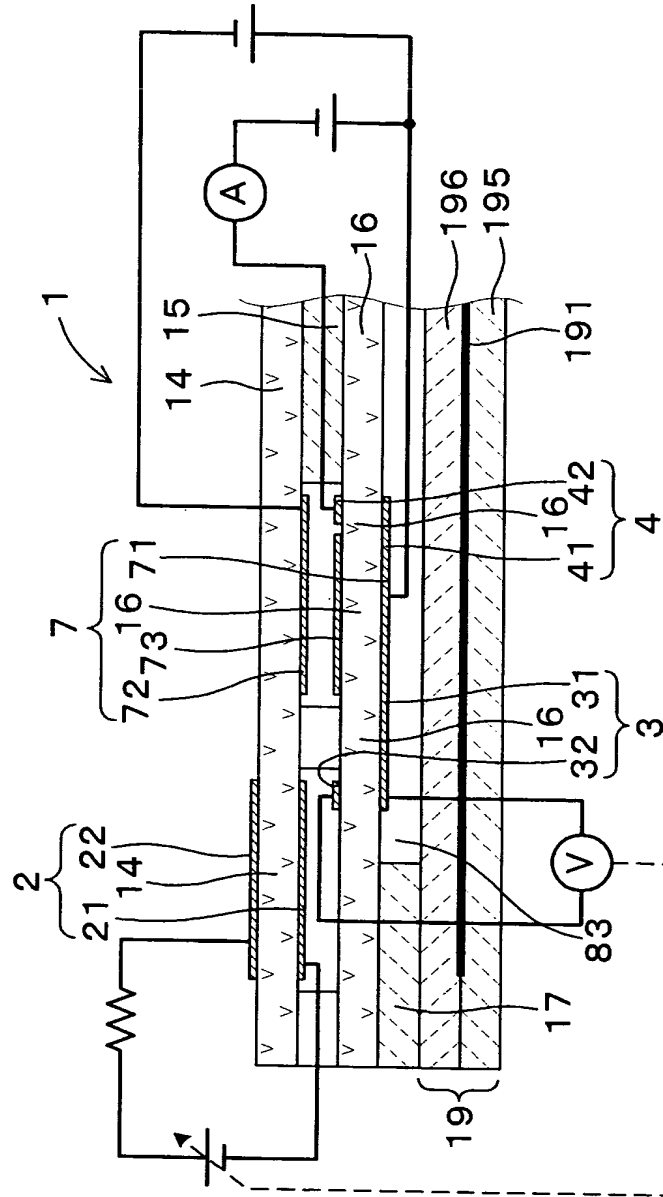
【図 14】

(図 14)



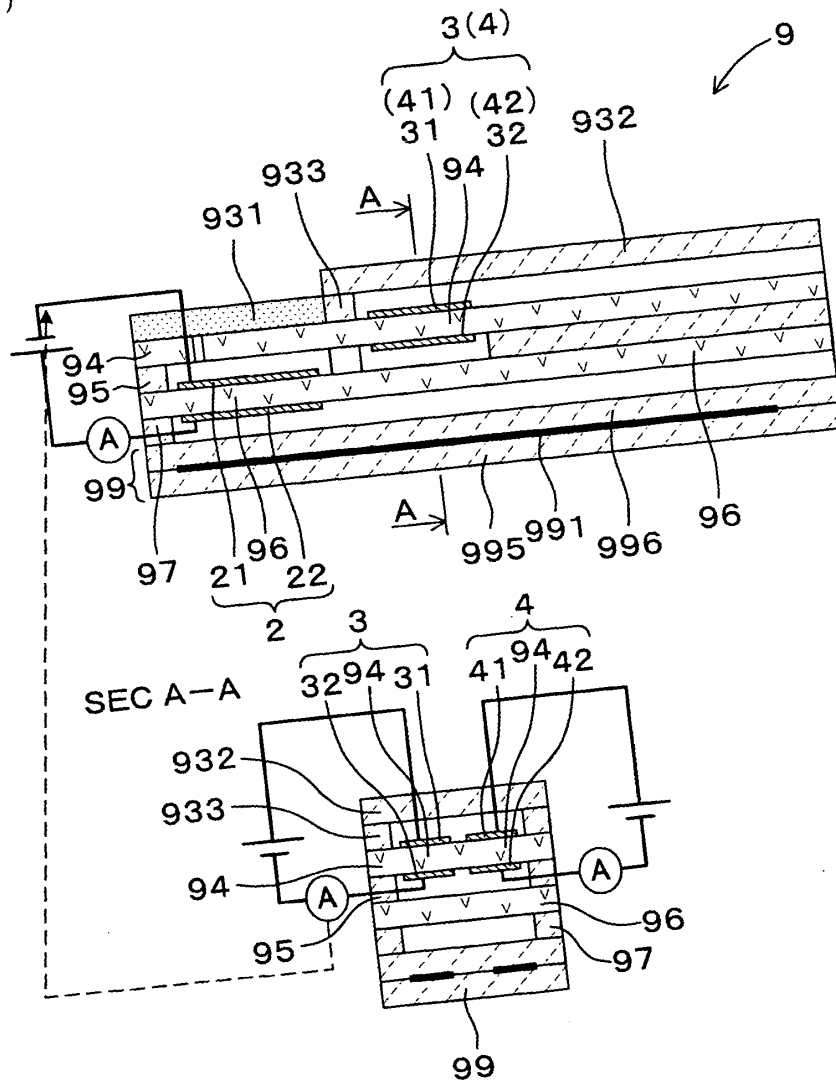
【図 15】

(図 15)



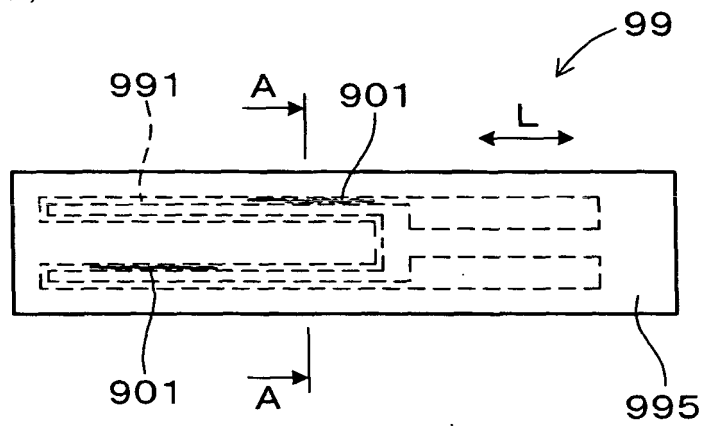
【図16】

(図16)



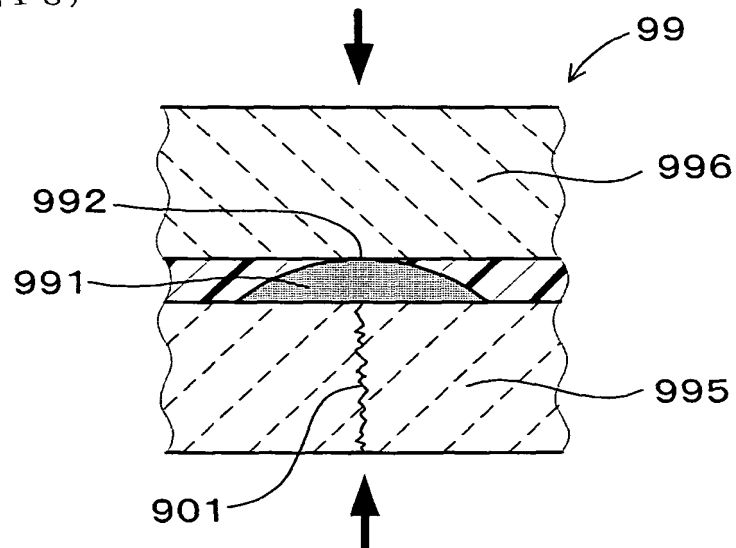
【図 17】

(図 17)



【図 18】

(図 18)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガスセンサ素子の製造時に、これを構成する各シートに亀裂が生じることを防止するガスセンサ素子の製造方法を提供すること。

【解決手段】 未焼成ヒータシート 1950 の表面に、金属ペーストをスクリーン印刷により印刷し、導体層 190 を形成する際に、この金属ペーストは、20℃における粘度が 200 ± 50 [Pa・s] であるものとする。そして、この金属ペーストの低い粘度により、形成した導体層 190 の表面に平坦部 199 を形成する。次いで、未焼成ヒータシート 1950 の導体層 190 を形成した表面には、接着剤 5 を、導体層 190 における平坦部 199 と略面一になるよう塗布する。その後、未焼成ヒータシート 1950 の導体層 190 を形成した表面に未焼成被覆ヒータシート 1960 を重ね合わせて加圧し、焼成を行ってガスセンサ素子 1 を製造する。

【選択図】 図 8

特願 2 0 0 2 - 2 5 1 4 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 2 6 0]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 6 年 1 0 月 8 日

名称変更

住 所
氏 名

愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地
株式会社デンソー